

研究简报

金 属 氢^{*}

——转变压力和物理性质

朱 宰 万 徐 济 安

(中国科学院物理研究所)

近年来,已进行过很多关于氢的金属转变的理论研究^[1-10],实验工作表明^[11-13],在1—3Mbar 压力范围内分子态固氢可以转变成金属态.

一、相 变 压 力

从相变的热力学条件可知,在发生固氢(*s*)向金属氢(*m*)转变时,两相 Gibbs 自由能相等,由此得到的相变压力的表达式为

$$P_t = \frac{-(E_m - E_s)}{(\Omega_m - \Omega_s)}, \quad (1)$$

E 是以孤立氢分子能量作零点的平均每原子的态的总能量($E = E_v + E_z$), Ω 表示平均原子体积. 这里 E_v 表示位能, E_z 表示动能(零K时就是零点能). 金属氢属于碱金属,其结合位能采用球原胞近似方法,在原子单位制¹⁾($e = \hbar = m = 1$)中写作

$$E_v = 2.8714\Omega^{-\frac{2}{3}} - 2.1891\Omega^{-\frac{1}{3}} + 0.44799 - 7.3925 \times 10^{-3}\Omega^{\frac{1}{3}} - 2.1856 \times 10^{-4}\Omega^{\frac{2}{3}} + 8.25 \times 10^{-5}\ln\Omega, \quad (2)$$

实验表明,受应力状态的固氢分子晶格属于面心立方晶格,按文献[6]的处理,把不同氢分子间一对氢原子的相互作用排斥势取作 Born 型 $\phi_v^+ = \epsilon e^{-br}$, ($\epsilon = 2.32$, $b = 1.85$, r 为氢原子间距),然后对不同氢分子取向作方向平均,可以得到一对旋转氢分子的相互作用位能,其形式为

$$\Phi_v(R) = 4ae^{-bR} - cR^{-b}(1 + dR^{-2})e^{-409R^{-b}}, \quad (3)$$

其中 R 表示氢分子中心距离, $a = \epsilon \bar{\eta}(R)$, 与 Трубинцын 不同,我们得到 $\bar{\eta}(R)$ 的表示式为

$$\bar{\eta}(R) = \left(\frac{\sinh bl}{bl}\right)^2 \left[1 - \frac{2(bl \cdot \cosh bl - 1)}{bR}\right], \quad (4)$$

$2l = 1.4$ 是氢分子内氢原子间距. 有效核电荷 $z = 7/6$, 在 $3 \leq \rho = zR \leq 9$ 的范围内 $a = 3.39$, 而 Van-der-Waals 吸引项的位系数 $c = 10.9$, $d = 10.6$.

^{*} 1977 年 5 月 9 日收到.

1) 原子单位制 $\langle a, u \rangle$ 中,长度以玻尔半径 $a_B(0.529177 \text{ \AA})$ 为单位,能量单位 $e^2/a_B = 27.23 \text{ eV}$, 压力单位为 $e^2/a_B^3 = 294.2 \text{ Mbar}$.

用 $\Phi_v(R)$ 对整个面心立方晶格求和就可以得到固氢的总位能. Трубицын 对排斥项只计入最近邻,对收敛较慢的吸引项取到第 30 个近邻的贡献.数值计算表明,在 1—3 Mbar 范围内,所有次近邻的排斥能的贡献约占 10% 左右.因此,排斥项也应考虑较多近邻的贡献.我们取到第 4 个近邻,于是,平均每原子的位能为

$$E_v = a \sum_{n=1}^4 \alpha_n e^{-\beta_n \Omega^{\frac{1}{2}}} - C \Omega^{-2} (1 + D \Omega^{-\frac{2}{3}}) e^{-50 \Omega^{-2}}, \quad (5)$$

式中 α_n 表示第 n 个近邻的氢分子数(分别为 12, 6, 24, 12), $\beta_n = \sqrt{2n} b$, $C = 4.922$, $D = 4.695$.

由于氢质量很低,零振动能 E_z 对于结合能的贡献不能忽略,由点阵节点简谐振动的德拜理论,有

$$E_z = q \Omega^{1/6} B_v^{1/2}, \quad (6)$$

$B_v = \Omega(d^2 E_v / d\Omega^2)$ 表示体弹性模量, q 与晶体的泊松比和格点的原子数有关.对固氢 $q = 0.02635$, 对金属氢 $q = 0.06641$.

由于 $\Omega > 90$ 时,固氢的振动强烈地趋向非简谐,所以(6)式只对较小的 Ω 适用,而在 $90 < \Omega < 170$ 的低压区,根据 Einstein 模型和 Grüneisen 关系,有

$$E_z = C_0 \Omega^{-\gamma_G} \quad (7)$$

Grüneisen 常数 $\gamma_G = 3$, 由零压下零 K 的固氢实验值 $\Omega = 128.4$ 代入状态方程,定出 $C_0 = 291$.

这样就从稍作修正的 Трубицын 计算方法(以下简称 MT 方法)计算了固氢的总能量.

大家知道,在高压物理的研究中,经验状态方程起着很大的作用,常常可以大大简化计算.由于 Morse 势的排斥和吸引项采用相同的势参数,应用起来很方便.这样,我们把 Morse 势应用到固氢的总位能计算上,这里

$$\phi_v(r) = D[\alpha^2 e^{-2ar} - 2\alpha e^{-ar}]. \quad (8)$$

假定其排斥势与上述 Born 势相同, D 值取自 MT 方法计算的固氢结合能曲线能谷的理论值(1.408×10^{-4})

$$\alpha = \frac{\sqrt{e}}{D} = 128.4, \quad a = \frac{b}{2} = 0.925.$$

然后,再按照 MT 方法的步骤作氢分子相互作用位能的方向平均和对整个晶体求和.计算中,对第 4 个近邻以外的分子对位能的贡献用积分代替求和.

我们采用压缩率 χ 对压力作负幂次展开,可以得到与实验符合得很好的状态方程^[18].对于固氢而言,由于它的压缩率极大,因而,从零压数据定出与实际情况十分接近的方程是困难的.因此,我们把文献[18]中的方法略加修正,把方程的展开起始点,定在简谐振动的起点(用下标“c”表示,即 $\Omega_c = 90$),对于三阶方程的情况

$$\chi = -\frac{1}{\Omega} \frac{d\Omega}{dp} = k_1(p + p_0)^{-1} + k_2(p + p_0)^{-2} + k_3(p + p_0)^{-3}, \quad (9)$$

得到状态方程为

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_c} = k_1 \ln y + v_1(1-y) - v_2(1-y^2), \quad (10)$$

$y = (q_c/p_0)(1+p/p_0)^{-1} = (p_c + p_0)/(p + p_0)$, 其中方程参数 $q_c = p_c + p_0$, k_1, v_1, v_2 分别由下式求出,

$$\begin{aligned} \frac{1}{6} \chi_c''' q_c^3 + \frac{3}{2} \chi_c'' q_c^2 + 3 \chi_c' q_c + \chi_c &= 0, \\ k_1 &= \frac{7}{3} \chi_c q_c + \chi_c' q_c^2 - \frac{1}{2} \chi_c'' q_c^3 - \frac{1}{9} \chi_c''' q_c^4, \\ v_1 &= -\frac{k_2}{q_c} = \frac{11}{6} \chi_c q_c + \frac{3}{2} \chi_c' q_c^2 - \frac{3}{4} \chi_c'' q_c^3 - \frac{7}{36} \chi_c''' q_c^4, \\ v_2 &= \frac{k_3}{2q_c^2} = \frac{1}{4} \chi_c q_c + \chi_c' q_c^2 - \frac{1}{2} \chi_c'' q_c^3 - \frac{1}{6} \chi_c''' q_c^4, \end{aligned} \quad (11)$$

其中 $\chi_c'' = (d^2\chi/dp^2)_c$ 等. 可以看到, $p_c = 0$ 时 (10) 式回到文献 [18] 的表示式. 从 (10) 式, 可得到 Gibbs 自由能表示式为

$$\begin{aligned} G &= E(\Omega_c) + \int_{p_c}^p \Omega(p) dp \\ &= E(\Omega_c) - \Omega_c q_c e^{\gamma_1 - \gamma_2} \int_1^y y^{k_1 - 2} e^{-(\gamma_1 y - \gamma_2 y^2)} dy. \end{aligned} \quad (12)$$

对固氢, C 点取值由 MT 方法给出(不标单位者为原子单位, 下同): $E(\Omega_c) = -0.214 \times 10^{-4}$, $p_c = 6.901 \times 10^{-6} = 2.03 \text{ kbar}$, $\chi_c = 5.144 \times 10^4 = 0.1749 (\text{kbar})^{-1}$, $\chi_c' = -2.739 \times 10^{10}$, $\chi_c'' = 3.856 \times 10^{16}$, $\chi_c''' = -7.698 \times 10^{22}$, $q_c = 2.802 \times 10^{-6} = 0.8244 \text{ kbar}$, $p_0 = -4.099 \times 10^{-6} = -1.206 \text{ kbar}$, $k_1 = 0.2308$, $\gamma_1 = 0.2378$, $\gamma_2 = 0.07558$. 由于 γ_1, γ_2 和 y 都 $\ll 1$, (12) 式可积分为

$$G = E(\Omega_c) + \Omega_c q_c e^{\gamma_1 - \gamma_2} \left[\frac{1 - y^{k_1 - 1}}{k_1 - 1} - \frac{\gamma_1(1 - y^{k_1})}{k_1} \right]$$

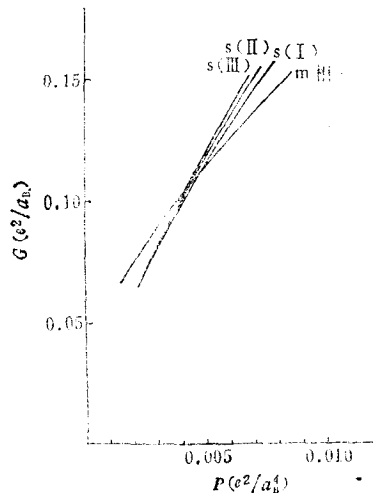


图1 金属相(m)和固氢(s)Gibbs 自由能随压力的变化

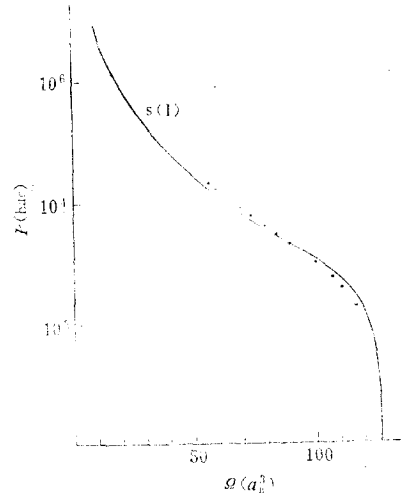


图2 $\lg P-Q$ 关系(实心圆点为 Stewart 实验值^[14])

$$+ \left(\gamma_2 + \frac{\gamma_1^2}{2} \right) (1 - y^{k_1+1}) / (k_1 + 1) - \left(\gamma_1 \gamma_2 + \frac{\gamma_1^3}{6} \right) (1 - y^{k_1+2}) / (k_1 + 2) \Big], \quad (13)$$

图 1 表示金属氢用元胞法、固氢用 MT(I), Morse 势 (II) 和宏观状态方程 (III) 三种计算方法求得的 Gibbs 自由能随压力的变化. 两相 G - P 曲线的交点为相变点, 其对应的相变压力 P_i 分别为 $0.00458 = 1.35$ Mbar (I), $0.00416 = 1.22$ Mbar (II), $0.0040 = 1.18$ Mbar (III). 图 2 比较了 MT 和 Stewart 实验^[14]的 $\lg P$ - Q 关系. $P > 2$ kbar 时, 实验点比 (I) 稍高一些, 这与 (II), (III) 的结果也是一致的, 从图 3 (MT 方法的 E - Q 曲线) 可以看到, 在转变压力处, 氢的密度从固氢 (F. C. C.) 的 0.693 g/cm^3 ($Q_s = 16.9$) 突变为金属相 (B. C. C.) 的 0.960 g/cm^3 ($Q_m = 12.2$).

二、金属氢的物理性质

图 3 中金属氢的 E - Q 曲线出现能量极小值, 表明金属氢是可能存在的. 计算表明,

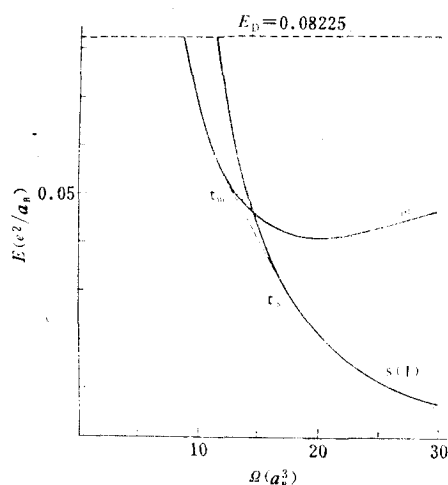


图 3 金属氢 (m) 和固氢 (s) 能量 E 随 Q 的变化

如果, 金属氢是 B. C. C. 结构, 其单胞体积 $a^3 = 2Q = 40.166 = 5.7394 \text{ \AA}^3$, 晶格常数 $a = 1.8123 \text{ \AA}$, 比所有的金属都小得多, 其贮氢量很大, 为 3.48×10^{23} H atom/cm³, 质量密度 d 达到 0.562 g/cm^3 , 为固氢 0.08902 g/cm^3 (4.2K) 的 6.3 倍, 计入零振动后的结合能 $E_b = E_D - E = 0.0414577 = 26.04 \text{ kcal/g}$, 因此, 金属氢将是贮能很高的材料, 1 克质量的金属氢具有 24.65 TNT 当量的能量 (1TNT 当量 = 1kg TNT 的能量 = 450 kgm).

若金属氢的泊松比取固氢的数据 $\sigma = 0.35$ ^[6], 则弹性常数 $C_{11} = 3(1 - \sigma)/(1 + \sigma)$, $B_v = 1.49$ Mbar, $C_{44} = \frac{3}{2}(1 - 2\sigma)/(1 + \sigma)$,

$B_v = 0.344$ Mbar, $C_{12} = C_{11} - 2C_{44} = 0.803$ Mbar, 弹性波传播速度为 v_l (纵波速) $= \sqrt{C_{11}/d} = 16.2 \text{ g km/sec}$ 和 v_t (横波速) $= \sqrt{C_{44}/d} = 7.822 \text{ km/sec}$, 比一般矿物质大几倍. 这就是 Kuhn, Rittman 以金属氢的存在来解释地球 2900 km 深处地震波不连续等现象的根据^[2]. 考虑到零振动对于体弹性模量 B 的贡献

$$B = B_v + B_z = B_v + (1 + \gamma_G - d \ln \gamma_G / d \ln Q) \frac{\gamma_G}{Q} E_z, \quad (14)$$

则 $B = (35.08 + 6.78) \times 10^{-4} = 1.232$ Mbar, 于是杨氏模量 $E = 1.109$ Mbar, 切变模量 $G = 0.4107$ Mbar, Grüneisen 常数 $\gamma_G = \left(-3 \frac{d \ln B_v}{d \ln Q} - 1 \right) / 6 = 1.5174$.

由于金属氢的原子轻、结合力强而具有非常高的德拜温度 $\Theta = \frac{8}{9k_B} E_z = 1820 \text{ K}$ (k_B 是玻耳兹曼常数), 略去 Θ 随温度 T 的变化, 由固体比热的德拜理论给出 300K 时的定容原子比热 $C_v^a = 1.549 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$, 定压原子比热 $C_p^a = 1.588 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$, 大于金刚石 ($1.46 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$) 的值. 我们从热力学关系导出定压热膨胀系数为

$$\alpha_p = \left(\frac{B_e}{\gamma_G d C_v^a} - T \cdot \gamma_G \right)^{-1}, \quad (15)$$

其值为 $54.9 \times 10^{-6}/\text{K}$, 比一般碱金属小三倍以上. 另外, 电子对比热的贡献 $C_v^e = N \gamma_e T = 0.01489 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$ (N 是阿氏数), 电子比热系数 $\gamma_e = 3 \pi^2 k_B^2 / E_F = 0.207 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$, 电子平均 Fermi 能 $E_F = \frac{1.105}{r_s^2} (m/m^*) = 0.377 = 10.27 \text{ eV}$. 其中, 平均电子半径 $r_s = 1.686$, 电子的静止质量 m 和有效质量 m^* 之比 $m/m^* = 1 - \frac{13}{2100} r_s^2 - \frac{1}{420} r_s^3 = 0.971^{[15]}$.

Z 价纯金属电阻率的 Ziman 方程为^[15]

$$\rho = 4 \left(\frac{\Theta}{T} \right)^{-6} \frac{\rho_0}{T} \int_0^{\Theta/T} \frac{\chi^5 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (16)$$

以 M/m 表示金属离子与电子的质量比, 在自由电子近似下, $\rho_0 = 102.3 [Z^{2/3} (M/m) \times (r_s/a_B)]^{-1} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}$, 在 300 K 时, 金属氢 $\rho = 0.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, 比铜 (1.692×10^{-6}) 和银 (1.468×10^{-6}) 都小. 与这相应, 金属氢具有很高的热导率 κ_T , 以 γ 表示洛伦兹常数 $\gamma = \frac{\pi^2}{3} (k_B/e)^2 = 2.718 \times 10^{-3} \text{ cgs}$, $\kappa_T = \gamma T / \rho$, 在 $T = 300 \text{ K}$ 时, $\kappa_T = 11.18 \text{ Watt/K} \cdot \text{cm}$, 也比铜 (3.9) 高, 而与目前热导性最好的 II 型金刚石 (24)、I 型金刚石 (9) 相近. 因而, 大量含金属氢的木星和土星的散热是巨大的.

从 Lindemann 方程可以估计金属氢的熔点, $T_m(\text{K}) = 11.3 B_e(\text{kbar}) / \gamma_G^2 \cdot d(\text{g/cm}^3) = 408 \text{ K}$, 比水的沸点高.

作为可能的高温超导材料, 金属氢的超导转变温度是很引人注意的问题. 我们从 BCS 理论出发, 在 Pines 和 Ashcroft 工作的基础上, 导出了超导转变温度 T_c 的表达式^[19], 算出金属氢的 T_c 约为 69 K, 是目前超导转变温度最高的 Nb_3Ge (23 K) 的三倍.

在 McMillan 的强耦合理论中^[16], T_c 表示为

$$T_c = \Theta / 1.45 e^{-1/g_s}, \quad (17)$$

其中, 电-声子耦合参量

$$g_s = [\lambda_s - \mu^*(1 + 0.62\lambda_s)] / 1.04(1 + \lambda_s), \quad (18)$$

而 $1 + \lambda_s = 3\gamma_e / 2\pi^2 k_B^2 N(0)$, $N(0)$ 表示在费密面上单自旋电子态的态密度, μ^* 为库仑虚势, $\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{\mu} + \ln(E_F/k_B\Theta)$, $E_F = \frac{5}{3} E_F$, μ 与文献[18]中相同. 在准自由电子近似中有 $1 + \lambda_s = 2 \left(\frac{m}{m^*} \right)$, $\mu = \frac{\lambda^2}{2} \ln \frac{\lambda^2 + 1}{\lambda^2}$, $\lambda^2 = r_s / 6.0289$. 这样, 对于金属氢 $\lambda^2 = 0.2797$, $\mu = 0.2126$, $E_F = 17.13 \text{ eV}$, $\Theta = 1820 \text{ K}$, $\mu^* = 0.1064$, $\lambda_s = 0.942$, $g_s = 0.3829$, 从而 $T_c = 92.18 \text{ K}$.

如果采用 Allen, Dynes 对 McMillan 理论校准得到的表示^[17], 在德拜近似下 $T_c = \frac{\Theta}{1.60} e^{-1/g_s}$, 对金属氢 $T_c = 83.53$ K. 因此, 金属氢的 T_c 应该在液氮温度 (77 K) 附近.

从文献 [19] 可以得到 T_c 随压力 P 变化的表示为

$$\frac{\partial T_c}{\partial P} = -\frac{T_c}{B} \frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln \Omega} = \frac{T_c}{B} \left(r_G - \frac{\beta}{g_\alpha} \right), \quad (19)$$

g_α 和 α 的定义见文献 [19], 新的参量 β 由下式定义:

$$3g_\alpha\beta = g_\alpha + (3B' - 4)(g_\alpha + \mu) + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\lambda^2}{\lambda^2 + 1} + \frac{1}{\alpha^2} \cdot \left[-1 + (4Z)^{2/3} \lambda^4 \left(\frac{1}{\lambda^2 + 1} + \frac{1}{(\lambda^2 + 1)^2} - \frac{(4Z)^{2/3}}{(4Z)^{2/3}\lambda^2 + 1} \right) \right] \right\}, \quad (20)$$

其中 Z 是金属的价电子数, $B' = \frac{\partial B}{\partial P}$.

表 1 列出零压下金属氢的计算结果. 作为对照, 也列出了铝、铅的计算结果和实验结果.

表 1 T_c 随压力的变化

元素	r_s (a_B)	g_α	B (Mbar)	B'	β	r_G	$\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln \Omega}$	$\left(\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln \Omega} \right)^*$ 实验值	$\frac{\partial T_c}{\partial P}$ (K/Mbar)
H	1.686	0.3209	1.232	3.19	2.905	1.517	7.536		-430
Al	2.073	0.218	0.769	3.17	3.62	2.2	14.4	17	-66.6
Pb	2.303	0.458	0.434	3.74	3.61	2.7	5.18	3.3	-108

可以看到, 这些材料的 T_c 随压力的增加不断下降, 从金属氢的状态方程、按文献 [18] 的公式可以求出不同压力下的 T_c , 计算表明 $P = 160$ kbar 时, $T_c = 23$ K, 而在 $P = 770$ kbar 附近, T_c 趋于 0K.

工作中得到郝柏林同志很多帮助, 与何寿安、鲍中兴同志交换过多次意见, 本所 1200 机组给予我们很大的支持, 谨此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] E. Wigner, H. B. Huntington, *J. Chem. Phys.*, **3** (1935), 764.
- [2] R. Kronig, J. deBoer, J. Korringa, *Physics*, **12** (1946), 245.
- [3] A. A. Абрикосов, *Астрон. Журн.*, **31** (1954), 112.
- [4] Wendell, C. DeMarcus, *The Astronomical Journal*, **63** (1958), 2.
- [5] W. Carr, *Phys. Rev.*, **128** (1962), 120; *Phys. Rev.*, **131** (1963), 1947.
- [6] В. П. Трубицын, *ФТТ*, **7** (1965), 3363; 3443; *ФТТ*, **8** (1966), 862.
- [7] T. Schneider, *Helv. Phys. Acad.*, **42** (1969), 957.
- [8] G. A. Neece, F. J. Roger, W. G. Hoover, *J. Comput. Physics*, **7** (1971), 622.
- [9] F. George, Jr. Chapline, *Phys. Rev. (B)*, **6** (1972), 2067.
- [10] 森田章, 压力技术, **11** (1973), 161.
- [11] Л. Ф. Верещагин и др., *Письма в ЖЭТФ*, **21** (1975), 190.
- [12] Ф. В. Григорьев и др., *Письма в ЖЭТФ*, **16** (1972), 286.
- [13] Soviet and U. S. groups seek hydrogen's metallic phase, *Phys. Today*, **26**, (1973.3), 17.
- [14] J. W. Stewart, *J. Phys. Chem. Solids*, **1** (1956), 146.
- [15] R. S. Bradley, *High pressure physics and chemistry*, **1** (1963), 261; 371.

-
- [16] W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **167** (1968), 331.
[17] P. B. Allen, R. C. Dynes, *Phys. Rev. (B)*, **12** (1975), 905.
[18] 徐济安, 物理学报, **25** (1976), 324.
[19] 朱宰万、徐济安, 物理学报, **27** (1978), 112.

METALLIC HYDROGEN

—TRANSITION PRESSURES AND PHYSICAL PROPERTIES

ZHU ZAI-WAN XU JI-AN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)